

**PAT-NO:** JP402242222A

**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 02242222 A

**TITLE:** PRODUCTION OF OPTICAL LIQUID CRYSTAL DEVICE

**PUBN-DATE:** September 26, 1990

**INVENTOR-INFORMATION:**

**NAME**

HASHIMOTO, KENJI

YUASA, KOYO

FUJIMOTO, TETSUO

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

**NAME**

**COUNTRY**

IDEMITSU KOSAN CO LTD

N/A

**APPL-NO:** JP01062202

**APPL-DATE:** March 16, 1989

**INT-CL (IPC):** G02F001/13

**US-CL-CURRENT:** 349/84, 349/FOR.113

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To continuously produce optical liq. crystal devices of a large area and to enhance productivity by using a gravure coater when a substrate is coated with a liq. crystal material and an adhesive.

**CONSTITUTION:** When a substrate is coated with a liq. crystal material and an adhesive, pattern printing is carried out with a gravure coater fitted with a gravure roll A. The roll A is rotated in a direction reverse to the direction of travelling of the substrate and the linear velocity of the roll A is regulated to 1.5-100 times, preferably 2-50 times as high as the speed of the substrate so as to control the thickness of a coating layer. A roll B is set vertically movably with an air cylinder, brings the substrate into contact with the roll A and enables intermittent coating. A roll C presses the substrate against the roll A and can evaporate a solvent when heated to about 100&deg;C. Such coated substrates are laminated and orientation is carried out by bending or other method. Optical liq. crystal devices is continuously produced.

**COPYRIGHT:** (C)1990,JPO&Japio

特許日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

## ⑨公開特許公報(A) 平2-242222

⑪Int. Cl.<sup>1</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)9月28日

G 02 F 1/13

1 0 1

8910-2H

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑯発明の名称 液晶光学素子の製造法

⑰特 願 平1-82202

⑱出 願 平1(1989)3月16日

⑲発明者	橋本 憲次	千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地	出光興産株式会社内
⑲発明者	湯浅 公洋	千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地	出光興産株式会社内
⑲発明者	藤本 哲男	千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地	出光興産株式会社内
⑲出願人	出光興産株式会社	東京都千代田区丸の内3丁目1番1号	
⑲代理人	弁理士 徳高 哲夫		

## 明細書

## 1. 発明の名称

液晶光学素子の製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板に液晶材料及び／又は接着剤をグラビアコートを用いてパターン印刷する工程を有することを特徴とする液晶光学素子の製造法。

2. 液晶材料及び／又は接着剤が溝線により形成されている請求項1記載の液晶光学素子の製造法。

3. 基板にロール状の可撓性基材を用いることで連続生産を行うことを特徴とする請求項1記載の液晶光学素子の製造法。

4. 基板へのパターン印刷を間欠的に行う請求項1記載の液晶光学素子の製造法。

5. グラビアコートのグラビアロールを基板の流れ方向とは逆向きに回転させ、かつ回転速度をグラビア表面の線速度が基板の流れ速度の1.5～100倍となるように変化させることにより、パターン印刷された液晶材料及び／又は接着剤の膜厚を制御する請求項1、2、3又は4記載の液晶光学素子の製造法。

6. 基板に液晶材料及び／又は接着剤をグラビアロール形状の異なる複数のグラビアコートを用いてパターン印刷する請求項1、2、3、4又は5記載の液晶光学素子の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、液晶光学素子の製造法に関し、より詳しくは、液晶表示素子、液晶記憶素子等として好適に利用できる液晶光学素子の連続製造を容易に可能とする液晶光学素子の製造法に関する。

## 特開平2-242222 (2)

## 〔従来の技術〕

液晶の電気光学的効果や熱光学的効果を活用した液晶光学素子は、液晶ディスプレイ、液晶シャッターアレイ、液晶プリンター等として広く利用されている。従来、液晶光学素子を作製する方法として、液晶光学素子を構成する2枚の基板をスペーサーを介して重ねあわせ、液晶注入孔を残して周辺を接着、シールした後に液晶を注入する方法が行われていた。しかしこの方法は液晶層の厚さを数 $\mu\text{m}$ に保持することが困難であり、また液晶の注入も困難である等の問題があり、例えば特開昭62-267720号公報等に記載されているような改良法が提案されている。この方法はスペーサーを含有する液晶物質をスクリーン印刷法により減圧下で基板に塗布しているが、スクリーン印刷法では連続化が困難であり、また、減圧室内での操作のため工程が複雑化するという問題点がある。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

第1図は本発明において用いられる一組のグラビアコートの一例を示す模式的図であり、Aはグラビアロールで基板の送り方向と逆向きに回転する。グラビアロール回転時のグラビア表面の線速度 $v_a$ は、基板の移動速度 $v_b$ に対して、通常1.5～100倍、好ましくは2～50倍となるように設定する。また、このグラビアロールの回転速度を更に変化させることにより、パターン印刷された液晶材料及び／又は接着剤の塗布層の膜厚を制御することができる。ロールBはパターン印刷を間欠的に行うための間欠塗布機構で、エアーシリンダにより上下動可能となっており、グラビアロールAを基板に接触させたり、離したりすることで、パターン印刷が間欠的に行える。ロールCはグラビアロールAに基板を押さえ付けるためロールで、必要に応じて加熱装置を組み込んで100℃程度に加熱すれば、塗布する際に用いた溶媒を蒸発させることができる。

このようなグラビアコートを用いて液晶材料を基板にパターン印刷する。また、液晶材料がパタ

本発明は、前記事項に基づいてなされたもので、液晶光学素子を簡単な操作により連続的に製造することができる液晶光学素子の製造法を提供することを目的とする。

本発明はまた、大面積、大容量表示の均一な液晶層を有する液晶光学素子を製造する方法を提供することを目的とする。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、液晶材料及び／又は接着剤の基板への塗布をグラビアコートを用いて行うことにより、液晶材料の基板への大面積かつ均一な塗布が容易に行え、液晶光学素子の連続製造が可能となることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は基板に液晶材料及び／又は接着剤をグラビアコートを用いてパターン印刷する工程を有することを特徴とする液晶光学素子の製造法を提供するものである。

パターン印刷された基板に対向基板を接着剤を用いて積層する場合に、該基板又は対向基板に前記グラビアコートを用いて接着剤をパターン印刷する。このようにして得られた基板を積層し、曲げ配向処理等の配向処理を行うと液晶光学素子が得られる。液晶材料中に接着剤が含まれている場合等は対向基板に接着剤を塗布せずに基板の積層を行うことができる。

第2図は第1図で示した一組のグラビアロールを用いて、基板上へ液晶材料を塗布する場合の印刷パターンを示す模式的説明図で、1はグラビアロール、2は基板、3は間欠的に塗布された液晶材料の塗布面である。第3図及び第4図は別のグラビアロールを用いて接着剤を塗布する場合の印刷パターンを示す模式的説明図で、4、6はグラビアロール、2'は対向基板、5、7が接着剤の塗布面である。第3図のように液晶材料塗布面の外側に相当する部分にライン塗布したのち、第4図のように液晶塗布面の間の非塗布面に間欠塗布することで接着剤の塗布が完了する。これら第2

## 特開平2-242222(3)

図～第4図に示される塗布操作を組み合わせることにより、第5図に示されるような液晶材料塗布面と接着剤塗布面との配置が構成される。液晶材料及び接着剤の塗布は同一基板に対して行ってもよいし、また各対向基板に対し、別個に行ってもよい。このようにして得られた液晶材料を塗布した基板と接着剤を塗布した対向基板を積層し、次の配向工程に送る。

液晶材料、接着剤の塗布を複数のグラビアロールを用いて行うことにより、液晶材料、接着剤をそれぞれパターン化して塗り分けることが可能で、所望の構成の液晶光学素子を容易に製造することができる。本発明において、液晶材料又は接着剤を塗布する基板は、通常長尺状のものが用いられ、連続的にグラビアコートに供給され塗布が行われる。これにより、液晶光学素子の連続生産、大面積化を容易に行うことができる。基板の材質としては、通常、生産性、汎用性、加工性等の点から、強度、耐熱性、透明性、耐久性などに優れたプラスチックからなる基板等が好適に使用され

る。具体例としては、一軸又は二軸延伸ポリエチレンテレフタレート等の結晶性ポリマー、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン等の非結晶性ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリカーボネート、ナイロン等のポリアミドなどのプラスチック基板が挙げられる。プラスチック基板を用いると、ガラス基板を用いた場合に比べ軽量化が図られる。

基板には透明電極が設けられており、この透明電極としては酸化スズを被覆させたNESEA膜、酸化スズと酸化インジウムよりなるITO膜等が用いられる。これらの電極は、公知の各種の手法、例えば、スパッタリング法、蒸着法、印刷法、塗布法、メッキ法、接着法等、又は、これらを適宜組み合わせる手法を用いて、基板上に設けることができる。

本発明で用いられる液晶材料としては、液晶性を示すものであれば特に制限はないが、低分子ネマチック液晶、低分子コレステリック結晶、低分子スメクチック液晶、高分子ネマチック液晶、高

分子コレステリック液晶、高分子スメクチック液晶及びこれらの混合物等が挙げられる。発光電圧を示す低分子及び高分子の液晶材料やそれらの混合物等も好適に用いることができる。さらに本発明で用いられる液晶材料には、前記の高分子液晶、低分子液晶に加えて、多色性色素、減粘剤等の添加剤、接着剤等が添加されていてもよい。

多色性色素としては、スチリル系、アゾメチン系、アゾ系、ナフトキノロン系、アントラキノロン系、メロシアン系、ベンゾキノロン系、テトラジン系の色素が挙げられる。

本発明で用いられる接着剤としては、単独で用いられるものも、また液晶材料中に配合して用いられるものも、いずれも接着剤として通常用いられている次のような高分子物質、例えばエポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、ポリウレタン系接着剤、ホットメルト型接着剤、エラストマー型接着剤を挙げることができる。

液晶材料及び接着剤は、例えばジクロロメタン、クロロホルム、メチルエチルケトン、1, 1, 1

ートリクロロエタン、トルエン及び／又はこれらの混合物等からなる溶媒で、通常濃度2～70重量％、好ましくは2～50重量％に希釈してグラビアコートにより塗布される。

上記のようにして塗布された基板は、加圧ロール等で積層され、次いで曲げ配向処理等の配向処理が行われ、次いで切断され液晶光学素子となる。この塗布、積層、配向処理、切断の各工程は連続化が可能であり、大面積の液晶光学素子を連続的に生産する工程を必要とせずに生産でき、液晶光学素子の低コスト化が可能となる。

## 〔実施例〕

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

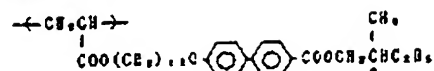
## 実施例1

## 希釈液(A)

下記繰り返し単位を有する誘導電性高分子液晶をジクロロメタンで濃度15重量％に調整した希

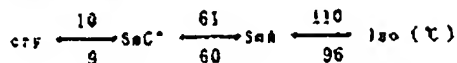
## 特開平2-242222 (4)

溶液 (A) を得た。



$M_n = 5,300$

### 回転速度



[crf : 結晶相、SnC<sup>\*</sup> : カイラルスメクチック C 相、SnA : スメクチック A 相、iso : 等方相]

### 希釈液 (B)

油化シユルエボキシ樹脂エポキシ樹脂 (主剤エポコート 834 と硬化剤 QX-11 の重量比 2 : 1 の混合物) をトルエンで濃度 5 重量% に調整して希釈液 (B) を得た。

上記希釈液 (A) 及び (B) を第 6 図に示す構成のグラビア塗工装置で 170 付き P.E.S. (ポリエーテルスルホン) 基板 (厚み 1.25 mm、巾 15 cm、長さ 50 m のロール物) にそれぞれ塗布し、溶媒蒸発後に厚さ 3.1 μm の膜を得た。

第 6 図の装置の仕様は下記の通りである。

### ロール A'

グラビア形状	台形 150 メッシュ
直径	25 mm φ
回転数	100 rpm $v_s = 7.9 \text{ m/min}$
塗布対象	希釈液 (B)
塗布面積	図示 (数値の単位: mm)
間欠動作	塗布時間 0.9 秒 休止時間 4.5 秒

基板速度  $v_s = 2 \text{ m/min}$

このようにして得られた 1 組の基板を塗布面を合わせてロールにより積層し、引き続き、直径 30 mm、中心間距離 40 mm のロールを 3 本組み合わせたロール群により連続的に曲げ配向処理を行った。

次いで、得られた長尺状の液晶パネルを接着剤塗布部を 2 分割するように切破し、所望の大きさのパネルを得た。

### ロール A

グラビア形状	台形 75 メッシュ
直径	25 mm φ
回転数	200 rpm $v_s = 15.7 \text{ m/min}$
塗布対象	希釈液 (A)
塗布面積	図示 (数値の単位: mm)
間欠動作	塗布時間 4.4 秒 休止時間 1 秒

### ロール A'

グラビア形状	台形 150 メッシュ
直径	25 mm φ
回転数	100 rpm $v_s = 7.9 \text{ m/min}$
塗布対象	希釈液 (B)
塗布面積	図示 (数値の単位: mm)
間欠動作	なし

得られた液晶パネルについて室温でのコントラストを測定したところ、±5 V の印加で 28 という良好な配向状態のものが得られ、電界を切ってもその表示が 24 時間以上保たれた。このように本発明の方法によると長尺物の連続生産 (塗布→積層→配向処理→切破) が可能となり、生産性の大幅な向上ができ、かつ容易にコントラストの良好な液晶表示素子を得られた。

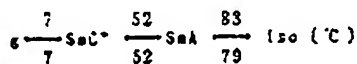
### 実施例 2 ~ 6

実施例 1 において、基板速度、グラビアロールのメッシュ、及び回転速度を下記のように変化させ、他は実施例 1 と同様にして液晶表示素子を作製したところ、第 1 表に示すような性格の液晶表示素子を得た。

特開平2-242222(5)

第1表

実施例	液晶速度 (m/sec)	ロールA メッシュ/回転速度	ロールA' メッシュ/回転速度	ロールA'' メッシュ/回転速度	コントラスト
2	2.5	75/200	150/100	150/100	30
3	2	75/100	150/50	150/50	32
4	2	75/300	150/150	150/150	26
5	2	150/200	150/50	150/50	39



上記2種の高分子液晶I及びIIを50:50  
(モル%)で混合したものをアセトンに溶解し、  
10重量%の希釈液(A)を得た。

希釈液(B)

UV硬化型アクリル系接着剤(セメダイン特製、  
セメロックスーパーY-862-1)をMEK  
(メチルエチルケトン)で溶解し、10重量%の  
希釈液(B)を得た。

上記希釈液(A)及び(B)を用いて実施例1  
と同様に塗布乾燥後、2.6μmの膜が得られた。  
それぞれの基板を積層し、配向処理した後、40  
0Wメタルハライドランプを約2秒照射し、切断  
し、所望のパネルを得た。

得られた液晶パネルについて室温でのコントラ  
ストを測定したところ、±5Vの印加で36の値  
を得た。

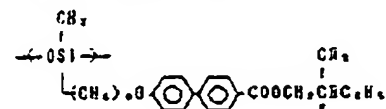
実施例8

実施例7

実施例1において塗布対象を以下のように変更  
したほかは実施例1と同様に基板への塗布を行っ  
た。

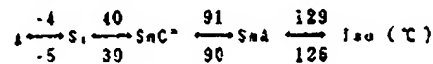
希釈液(A)

低誘電性高分子液晶I



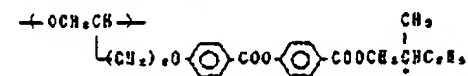
$$Mn = 15,000$$

相転移挙動



(I:ガラス状態、S<sub>1</sub>:未同定のスメクチック相)

低誘電性高分子液晶II



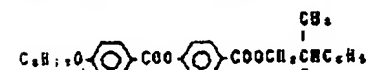
$$Mn = 3,000$$

相転移挙動

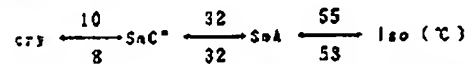
塗布対象を以下のように変更したほかは実施例  
Iと同一条件で塗布した。

希釈液(A)

下記低分子低誘電性液晶をジクロロメタンで濃  
度15重量%に調整した希釈液(A)を得た。



相転移挙動



溶媒蒸発後、2.1μmの膜が得られ、実施例1  
と同様に積層、配向処理を行い所望のパネルとし  
た。

得られた液晶パネルについて室温でのコントラ  
ストを測定したところ、±5Vの印加で23の値  
を得た。

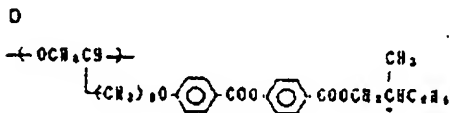
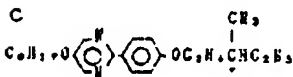
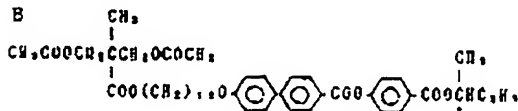
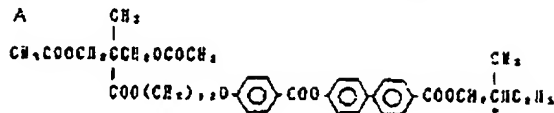
実施例9

実施例1において塗布対象の希釈液(A)を以  
下のように変更したほかは実施例1と同様に基板

への塗布を行った。

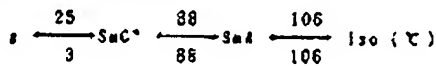
撥取液 (A)

A : B : C : D = 45.6 : 30.4 : 4 : 20 (モル%)



$M_n = 5,000$

混合液晶の相転移挙動



を重量比で50 : 50で混合した液晶組成物をジクロロメタンに溶解し、15重量%の溶液とした。

上記溶液を第7図に示す構成のグラビア塗工装置で170°付きPES基板(厚み125 $\mu\text{m}$ 、巾15cm、長さ50mのロール物)にそれぞれ塗布し、溶媒蒸発後に厚さ3.1 $\mu\text{m}$ の膜を得た。

第7図の装置の仕様は下記の通りである。

#### ロールA

グラビア形状	台形75メッシュ
直径	25mmφ
回転数	200rpm $v_s = 15.7\text{m/min}$
塗布対象	上記溶液
塗布面積	図示 (数値の単位: mm)
間欠動作	塗布時間 4.4秒 休止時間 1秒

基板速度  $v_f = 2\text{m/min}$

このようにして得られた基板の塗布面に対する

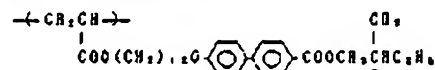
#### 待開平2-242222 (6)

溶媒蒸発後、2.9 $\mu\text{m}$ の膜が得られ、実施例1と同様に積層、配向処理を行い所望のパネルとした。

得られた液晶パネルについて室温でのコントラストを測定したところ、 $\pm 9\text{V}$ の印加で70の値を得た。

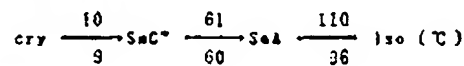
#### 実施例10

塗料電性高分子液晶



$M_n = 5,300$

相転移挙動



接着剤

油化シユルエポキシ樹脂エポキシ樹脂(主剤エポコート834と硬化剤QX-11の重量比2 : 1の混合物)

上記繰り返し単位を有する高分子液晶と接着剤

板を重ねてロールにより積層し、引き抜き実施例1と同様に曲げ配向処理を行った。次いで、得られた長尺状の液晶パネルを切断し、所望の大きさのパネルを得た。

得られた液晶パネルについて室温でのコントラストを測定したところ、 $\pm 5\text{V}$ の印加で23という良好な配向状態のものが得られ、電界を切ってもその表示が24時間以上保たれた。このように本発明の方法によると長尺物の連続生産(塗布→積層→配向処理→切断)が可能となり、生産性の大幅な向上ができ、かつ容易にコントラストの良好な液晶表示素子が得られた。

#### 実施例11~14

実施例10において、基板速度、グラビアロールのメッシュ、及び回転速度を下記のように変化させ、他は実施例10と同様にして液晶表示素子を作製したところ、第2表に示すような性能の液晶表示素子を得た。

## 特開平2-242222 (7)

第2表

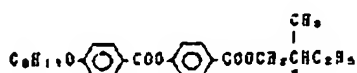
実施例	塗布速度 (m/min)	ローラ メッシュ/回転速度	膜厚 (μm)	コントラ スト
11	2.5	75/200	2.8	28
12	2	75/100	2.7	28
13	2	75/300	3.4	21
14	2	150/200	2.5	33

上記2種の高分子液晶I及びIIを50:50 (モル%)で混合したものにUV硬化型アクリル系接着剤(セメダイン製、セメロックスーパーV-862-1)を重量比3:1で混合しアセトンに溶解し、10重量%の溶液を得た。この溶液を用いて実施例10と同様に塗布蒸発後、25μmの膜が得られ、この塗布面上に対向基板を積層し、配向処理した後、400Wメタルハライドランプを約2秒照射し、切断し、所望のパネルを得た。

得られた液晶パネルについて室温でのコントラストを測定したところ、±5Vの印加で30の値を得た。

## 実施例16

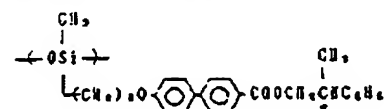
塗布対象(高分子強誘電性液晶)を以下のように変更したほかは実施例10と同一条件で塗布した。



## 実施例15

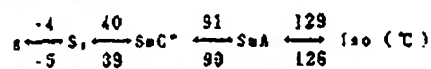
実施例10において塗布対象を以下のように変更したほかは実施例10と同様に基板への塗布を行った。

強誘電性高分子液晶I

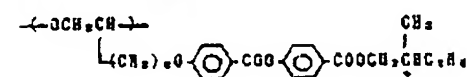


$$M_n = 15,000$$

## 相転移挙動

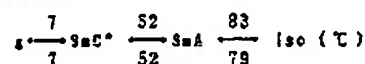


強誘電性高分子液晶II

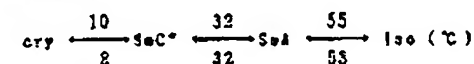


$$M_n = 3,000$$

## 相転移挙動



## 相転移挙動



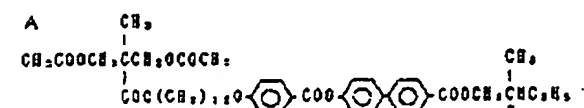
溶液蒸発後、2.1μmの膜が得られ、積層、配向処理を行い所望のパネルとした。

得られた液晶パネルについて室温でのコントラストを測定したところ、±5Vの印加で13の値を得た。

## 実施例17

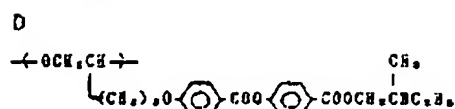
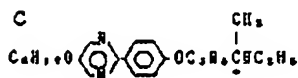
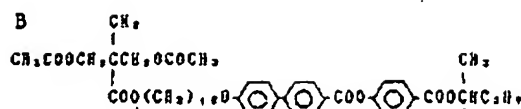
実施例10において塗布対象(強誘電性高分子液晶)を以下のように変更したほかは実施例10と同様に基板への塗布を行った。

$$A : B : C : D = 45.6 : 30.4 : 4 : 20 \text{ (モル\%)}$$



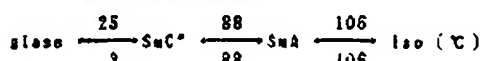


特開平2-242222 (B)



Mn = 3000

## 液晶液晶の相転移挙動



液晶相発現後、2.9 μmの膜が得られ、実施例10と同様に複屈折、配向処理を行い、切断し所望のパネルとした。

得られた液晶パネルについて発光でのコントラストを測定したところ、±3Vの印加で5.5の値を得た。

## (発明の効果)

本発明の製造法によれば、大面積、大表示容量の液晶光学素子を簡単な工程により、容易に連続的に製造することができ、生産性が大巾に向上することで液晶光学素子の製造コストの低減が可能となる。

また、本発明の製造法によれば膜厚の調整が容易で、均一な膜が得られる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の製造法に用いられるグラビアコートの一例を示す模式的断面図であり、第2図、第3図、第4図及び第5図は塗膜の状態を示す模式的断面図である。第6図及び第7図は本発明の製造工程と塗膜の状態を示す模式的説明図である。

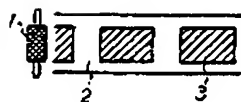
出願人 出光興産株式会社

代理人 弁理士 柳高哲夫

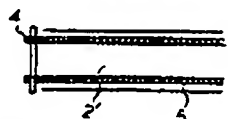
第1図



第2図



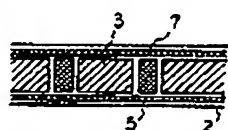
第3図



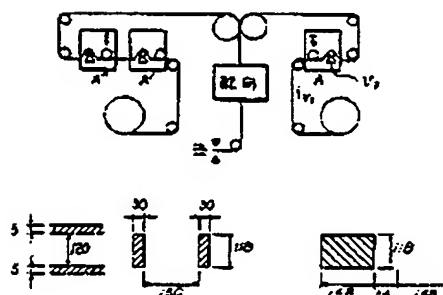
第4図



第5図



第6図



第7図

